

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-527554
(P2002-527554A)

(43) 公表日 平成14年 8 月27日 (2002. 8. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード* (参考)
C 0 8 G 61/10		C 0 8 G 61/10	3 K 0 0 7
H 0 1 L 51/00		H 0 5 B 33/14	B 4 J 0 3 2
H 0 5 B 33/14		H 0 1 L 29/28	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2000-575927(P2000-575927)
 (86) (22) 出願日 平成11年 9 月 1 日 (1999. 9. 1)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年 4 月 4 日 (2001. 4. 4)
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 6 4 2 2
 (87) 国際公開番号 W O 0 0 / 2 2 0 2 7
 (87) 国際公開日 平成12年 4 月20日 (2000. 4. 20)
 (31) 優先権主張番号 1 9 8 4 6 7 6 8 . 0
 (32) 優先日 平成10年10月10日 (1998. 10. 10)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 セラニーズ・ヴェンチャーズ・ゲーエムベ
ーハー
C e l a n e s e V e n t u r e s G
m b H
ドイツ連邦共和国デー-65926, フランク
フルト・アム・マイン
 (72) 発明者 シュプライツァー, フーベルト
ドイツ連邦共和国デー-65929 フランク
フルト・アム・マイン, インゼルスベルク
シュトラッセ 10
 (74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外 5 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2, 7-フルオレニル単位を有し、改良された特性を有する共役ポリマー

(57) 【要約】

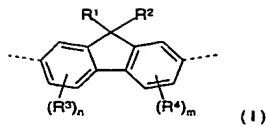
本発明は、新規なポリマー、有機半導体及び／又は電界
発光材料としてのそれらの使用、及びこのタイプのポリ
マーを含む電界発光デバイスを説明する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式(1)

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同じか又は異なっていて、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $C_5 \sim C_{20}$ -アリール、F、Cl又はCNであり、その場合、上記アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接CH₂基をO、S、C=O、COO、N-R⁵又は単純なアリール基によって置換することができ、その場合、上記アリール基を1つ以上の置換基 R^3 によって置換することができ、

R^3 及び R^4 は、同じか又は異なっていて、 $C_1 \sim C_{22}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $C_5 \sim C_{20}$ -アリール、F、Cl、CN、SO₃R⁵又はNR⁵R⁶であり、その場合、当該アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接CH₂基をO、S、C=O、COO、N-R⁵又は単純なアリール基によって置換することができ、その場合、上記アリール基を1つ以上の非芳香族置換基 R^3 によって置換することができ、

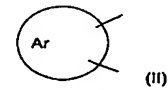
R^5 及び R^6 は、同じか又は異なっていて、H、 $C_1 \sim C_{22}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $C_5 \sim C_{20}$ -アリールであり、その場合、当該アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接CH₂基をO、S、C=O、COO、N-R⁵又は単純なアリール基によって置換することができ、その場合、上記アリール基を1つ以上の非芳香族置換基 R^3 によって置換することができ、及び

バイス。

特表2002-527554

m 及び n は、それぞれ整数0、1、2又は3である)で表される構造単位の他に、下式(11)

【化2】



(式中、Arは、5～20個の炭素原子を有する単環又多環の芳香族共役システムであり、1個以上の炭素原子を窒素、酸素又は硫黄によって置換することができ、その結合点は、主ポリマー鎖に対して180°に等しくない角度で形成されるように選択する)で表される構造単位も含む共役ポリマー。

【請求項2】 R^1 及び R^2 が、双方とも等しく、且つ水素又は塩素ではない請求項1記載のポリマー。

【請求項3】 R^1 及び R^2 が、互いに異なっていて、且つ水素ではない請求項1記載のポリマー。

【請求項4】 m 及び n が、整数0又は1である請求項1記載のポリマー。

【請求項5】 主ポリマー鎖に対する角度が、120°未満である請求項1記載のポリマー。

【請求項6】 主ポリマー鎖に対する角度が、90°未満である請求項5記載のポリマー。

【請求項7】 本発明にしたがうポリマーが、式(11)で表される構造単位をランダムに、周期的に、交互に、又はブロックで、少なくとも1モル%含む請求項1～6の一つに記載のポリマー。

【請求項8】 本発明にしたがうポリマーが、式(1)及び(11)で表される反復単位を10～10000含む請求項1～7の一つに記載のポリマー。

【請求項9】 有機半導体及び/又は電界発光材料として請求項1～8の一つに記載のポリマーの使用。

【請求項10】 請求項1～8の一つに記載のポリマーを含む電界発光デ

【発明の詳細な説明】

【0001】

主としてディスプレイ素子の領域、ディスプレイ・スクリーン技術及び照明技術における多くの用途のための大面積ソリッドステート光源に関する相当な工業的需要が存在する。現在、これらの光源に関する要求条件は、現存の技術では完全に満たすことはできない。

【0002】

従来のディスプレイ素子及び照明に代わるものとして、例えば白熱電球、放電灯、及び非発光式液晶ディスプレイ素子、電界発光(EL)材料及びデバイス、例えば発光ダイオード(LED)が、既に相当長い間用いられてきた。

【0003】

無機電界発光材料及びデバイスの他に、低分子量有機電界発光材料及びデバイスも約30年間公知であった(例えばUS-A-3,172,862を参照したい)が、前記デバイスは適用範囲が大きく限定された。

【0004】

WO 90/13148及びEP-A-0443861には、発光層(半導体層)として共役ポリマーのフィルムを含む電界発光デバイスが記載されている。当該デバイスは、例えば大面積で柔軟なディスプレイを簡単に且つ安価に製造することができるというような多くの利点を提供する。液晶ディスプレイとは対照的に、電界発光ディスプレイは、自発光式であるので、背後に追加の光源を必要としない。

【0005】

WO 90/13148にしたがう典型的な装置は、少なくとも1種類の共役ポリマーを含む薄くて高密度のポリマーフィルム(半導体層)の形態の発光層から成る。第一接触層は第一表面と接触し、第二接触層は当該半導体層の更にもう一つの面と接触している。半導体層のポリマーフィルムは、2つの接触層の間に電界を印加するときに、電荷キャリアが半導体層の中に導入され、第一接触層はもう一方の層と比較して正となり、半導体層が電磁線を放出するように、十分に低濃度の外因性(intrinsic)電荷キャリアを有する。当該デバイスで用い

られるポリマーは共役している。「共役ポリマー」という用語は、主鎖に沿って非局在化された電子系を有するポリマーを意味している。非局在化電子系によってポリマー半導体特性が付与され、当該電子系は、高い移動度を有する正及び/又は負の電荷キャリアーを輸送することができる。

【0006】

WO 90/13148に記載されているEL素子で使用するために、非常に多くの異なるポリマーが既に提案されてきた。ポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)の誘導体は特に適していると考えられる。そのようなポリマーは例えばWO 98/27136に記載されている。これらのポリマーは、緑色から赤色のスペクトル領域における電界発光に特に適している。青色から青緑色のスペクトル領域においては、今までに提案されたポリマーは、主として、ポリ(p-フェニレン)(PPP)又はポリフルオレン(PF)をベースとするポリマーである。それに対応するポリマーは、例えばEP-A-0 707 020、WO 97/05184及びWO 97/33323に記載されている。これらのポリマーは既に良好なEL特性を示しているが、開発はまだ殆ど完了していない。而して、青色から青緑色のスペクトル領域におけるポリマーは、しばしば形態不安定性も示す。例えば、多くのポリフルオレンは液晶性挙動又はそれに関連した挙動を示し、その結果として薄いフィルムと領域形成とが得られるが、均質な発光領域の製造には適さない。また、これらのポリマーは、凝集する傾向があり、それにより、望ましくない様式で電界発光が超波長領域へとシフトし、EL素子の寿命に悪影響を及ぼす。

【0007】

而して、本発明の目的は、青色及び青緑色のスペクトル領域における発光に適し、それと同時に改良された形態学的挙動を有するポリマーを提供することであった。

【0008】

驚くべきことに、2, 7-フルオレニル単位を主に含む他の点では典型的な線状共役ポリマーの中に特定のモノマーを組込むと、非常に良好な応用特性(application properties)(発光色、発光の量子収量、EL用途のための適合性

2基をO、S、C=O、COO、N-R⁵又は単純なアリール基によって置換することができる。その場合、上記アリール基を1つ以上の置換基R³によって置換することができる。好ましくは、R¹及びR²が双方同じであり、水素及び塩素ではない化合物である。更に好ましくは、R¹及びR²が互いに異なっていて且つ水素ではない化合物であり、

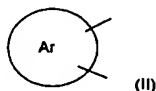
R³及びR⁴は、同じか又は異なっていて、C₁ ~ C₂₂-アルキル、C₂ ~ C₂₀-ヘテロアリール、C₅ ~ C₂₀-アリール、F、Cl、CN、SO₂R⁵又はNR⁵R⁶であり、当該アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接CH₂基をO、S、C=O、COO、N-R⁵又は単純なアリール基によって置換することができる。その場合、上記アリール基を1つ以上の非芳香族置換基R³によって置換することができる。

R⁵及びR⁶は、同じか又は異なっていて、H、C₁ ~ C₂₂-アルキル、C₂ ~ C₂₀-ヘテロアリール又はC₅ ~ C₂₀-アリールであり、その場合、当該アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接CH₂基をO、S、C=O、COO、N-R⁵又は単純なアリール基によって置換することができる。その場合、上記アリール基を1つ以上の非芳香族置換基R³によって置換することができる。及び

m及びnは、それぞれ整数0、1、2又は3であり、好ましくは整数0又は1である)で表される構造単位の他に、下式(II)

【0012】

【化4】



(式中、Arは、5 ~ 20個の炭素原子を有する単環又多環の芳香族共役システムであり、1個以上の炭素原子を窒素、酸素又は硫黄によって置換することが

を失わずに、形態学的特性が有意に向上することが発見された。同様な提案は、M. KreyenschmidtらによるMacromolecules 1998, 31, 1099に記載されており、そこでは、モノマーを組込むことによってポリフルオレンの形態安定性を増大させる試みが成された。しかしながら、良好な結果(形態学に関する)は、共役を妨げるモノマーに関してのみ認められた。しかしながら、これらの妨害は、当該ポリマーを、電子用途において、例えばELデバイスのために用いるとき、一般的な問題(例えば、電荷キャリアーの低い移動度)を引き起こす。

【0009】

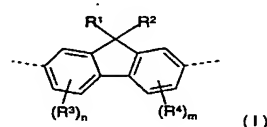
本発明にしたがうポリマーは、ランダムに又は規則的に共重合されたモノマー単位を含み、当該モノマー単位は、第一に、ポリマー全体の電子共役を可能にし、第二に、ポリマーを、その主鎖において捻転させる。本発明の目的のために、「主鎖に沿ったキンク」という用語は、主として2, 7-フルオレニル単位を含むポリマーが線状の棒と見なされる場合、キンクによって直線からの有意な偏移が生じる。すなわち、2, 7-フルオレニル単位の縦軸が直線と見なされる場合、キンクに隣接するこれら2つの単位は、180°(又は0°)有意に異なる交差点における角度を有するが;ポリマーの正規の共役は妨害されない。

【0010】

本発明は、下式(I)

【0011】

【化3】



(式中、R¹及びR²は、同じか又は異なっていて、水素、C₁ ~ C₂₂-アルキル、C₂ ~ C₂₀-ヘテロアリール、C₅ ~ C₂₀-アリール、F、Cl又はCNであり、上記アルキル基は、枝分れ若しくは枝無しであることができ又はその代わりにシクロアルキル基であることができ、また当該アルキル基の個々の非隣接CH

でき、その結合点は、主ポリマー鎖に対して180°に等しくなく、好ましくは120°未満、特に好ましくは90°未満の角度が形成されるように選択する)で表される構造単位も含む共役ポリマーに関する。

【0013】

特に適する基Ar(芳香族)は、上記キンクの他に、主ポリマー鎖の空間的ねじれも生じさせる基である。それは、2つの連続したキンクによって接続された3つの独立したポリマーが平面に位置することができない(すなわち、0°を有意に超える二面角)場合に達成される。

【0014】

本発明にしたがうポリマーは、ランダムに、交互に、周期的に又はブロックで、式(II)で表される(1種類以上の異なる)構造単位を少なくとも1モル%、好ましくは2モル% ~ 50モル%含む。

【0015】

式(II)で表される好ましい構造単位は、結合点の間にある最短結合が、互いに結合された等しい数の(若しくは0)原子を含む芳香族又は複素環式芳香族の構造から選択される。

【0016】

式(II)で表される構造単位は、特に好ましくは、以下のモノマー:すなわち、

1, 2一位においてポリマー中に組込まれるベンゼン誘導体;

1, 2-, 2, 3-又は1, 7一位においてポリマー中に組込まれるナフタレン誘導体;

1, 2-, 2, 3-, 1, 7-又は2, 9一位においてポリマー中に組込まれるアントラセン誘導体;

1, 2-, 1, 8-, 1, 9-, 2, 3-, 2, 5-, 2, 10-, 3, 4-, 3, 6-, 3, 9-, 4, 5-又は9, 10一位においてポリマー中に組込まれるフェナントレン誘導体;

2, 2'-又は2, 4'-一位においてポリマー中に組込まれるビフェニル誘導体;

4、4'-一位においてポリマー中に組込まれる α -ターフェニル誘導体から誘導される。

【0017】

本発明にしたがうポリマーは、好ましくは、式(1)及び(11)で表される構造単位から成るコポリマーである。本発明の更なる態様では、本発明にしたがうポリマーは、式(1)及び/又は(11)で表される異なる構造単位も含むことができる。更に好ましくは、コポリマーは、構造単位(1)及び(11)とは異なる他の構造も含むこともできる。そのような更なるモノマーとしては、例えば、1、4'-フェニレン及び4、4'-ビフェニルがあり、所望ならば、それらは置換基を、好ましくは枝分れ又は枝無しの $C_1 \sim C_{22}$ -アルキル基又は-アルコキシ基を運ぶこともできる。

【0018】

本発明にしたがうポリマーは、一般的に10 ~ 10000、好ましくは10 ~ 5000、特に好ましくは50 ~ 5000、非常に特に好ましくは50 ~ 1000の反復単位を有する。

【0019】

特に好ましくは、m及びnが0のポリマーであり、 R^1 及び R^2 が、既に規定したように双方ともアルキル置換基であるか、又は既に規定したように双方ともアリール置換基であるか、又は R^1 がアルキル置換基及び R^2 がアリール置換基に相当するポリマーである。

【0020】

式(11)の構造単位は、好ましくは1、2'-フェニレン、2、2'-ビフェニレン又は4、4'- α -ターフェニレンから誘導される。

本発明にしたがうポリマーは、広範な様々な反応によって増成することができる。しかしながら、好ましくは均一なC-Cカップリング反応、例えばSuzuki縮合及びStille縮合が好ましい。この文脈において、「均一なC-Cカップリング反応」という用語は、ポリマーに対する結合が、対応するモノマー中にある反応性基の位置によって決定されることを意味している。それは、クリーンな過程の故に非常に高度に適する上記の反応によって特に充分に達成される。また、

する錫化合物を用いて同様に実行することができる。

【0025】

Suzuki縮合は以下のようにして行うべきである：すなわち、

式(1)及び(11)の構造単位をベースとするモノマー（及び所望ならば対応する活性残基を含む追加のモノマー）を、パラジウム含有触媒の存在下、0℃ ~ 200℃の温度において、不活性溶媒中で反応させる。

【0026】

ここでは、用いられるすべてのモノマーが全体として、硼酸官能基対ハロゲン官能基又は擬ハロゲン官能基の高度に釣り合いのとれた比を有することが保証されなければならない。更に、単官能試薬でエンドキャップすることによって、反応の終わりに、任意の過剰な反応性基を除去することは有利であるかもしれない。

【0027】

硼酸（硼酸エステル）との上記反応を行うために、芳香族硼素化合物、芳香族ハロゲン化合物、塩基及び触媒量のパラジウム触媒を、水中に、又は1種類以上の不活性有機溶媒中に、又は好ましくは水と1種類以上の不活性有機溶媒との混合物中に入れ、1時間 ~ 200時間、好ましくは5時間 ~ 150時間、特に好ましくは24時間 ~ 120時間、0℃ ~ 200℃、好ましくは30℃ ~ 170℃、特に好ましくは50℃ ~ 150℃、とりわけ好ましくは60℃ ~ 120℃で攪拌した。長時間にわたって連続して又は回分式でゆっくりと、一つのタイプのモノマー（例えば、ビス硼酸誘導体）を計量供給して分子量を調節することも有利かもしれない。粗生成物は、当業者に公知で、各ポリマーにとって適当な方法、例えば反復再沈殿によって、又は透析法によっても精製することができる。

【0028】

例えば、説明したプロセスに適当な有機溶媒は、エーテル、例えばジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、ジイソプロピルエーテル及び α -ブチルメチルエーテル、炭化水素、例えばヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、シク

ニッケル又はパラジウムで触媒された、ハロゲン化芳香族化合物のカップリング（Yamamotoカップリング）も適する。対照的に、酸化プロセス（例えば、Fe(III)塩を用いる酸化カップリング）は、充分に規定されていない結合を生成するので、適性が低い。

【0021】

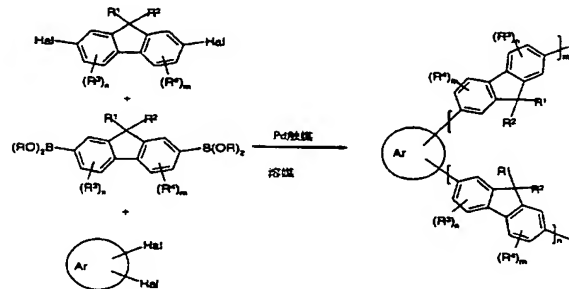
上記の説明に基づいて好ましくモノマーを選択すると：式(1)及び(11)で表される化合物の対応する、ビスハロゲン誘導体、ビス擬ハロゲン誘導体（すなわち、本発明の意味において、例えばビストリフレート、ビスノナフレート又はビストシレート）、ビス硼酸誘導体、ビススタネート誘導体、モノハロモノ硼酸誘導体及びモノハロモノスタネート誘導体である。

【0022】

本発明にしたがうポリマーの合成は、以下のスキーム1：

【0023】

【化5】



によって説明される。

【0024】

スキーム1には、Suzukiカップリングによる重合が示してある。当該スキームは単なる一つの可能な態様に過ぎないことが明確に指摘される。硼酸誘導体とハロゲン/擬ハロゲンとの他の組合せも勿論実行可能である。Stille重合も、対応

ロヘキサン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、1-ブタノール、2-ブタノール及び α -ブタノール、ケトン、例えばアセトン、エチルメチルケトン及びイソブチルメチルケトン、アミド、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン、ニトリル、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル及びブチロニトリル、及びそれらの混合物である。

【0029】

好ましい有機溶媒は、エーテル、例えばジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル及び α -ブチルメチルエーテル、炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、 α -ブタノール及びエチレングリコール、ケトン、例えばエチルメチルケトン及びイソブチルメチルケトン、アミド、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン、及びそれらの混合物である。

【0030】

特に好ましい溶媒は、エーテル、例えばジメトキシエタン及びテトラヒドロフラン、炭化水素、例えばシクロヘキサン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール及び α -ブタノール、及びそれらの混合物である。

【0031】

特に好ましい変法では、説明したプロセスにおいて水及び1種類以上の溶媒が用いられる。例としては、水とトルエンとの混合物、水とトルエンとテトラヒドロフランとの混合物、及び水とトルエンとエタノールとの混合物がある。

【0032】

当該プロセスで好ましく用いられる塩基は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のカーボネート、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のアセテート、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド、及び第一、第二及び第三アミンであり、

特に好ましくは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のカーボネート、及びアルカリ金属炭酸水素塩である。

【0033】

特に好ましくは、塩基は、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム、及びアルカリ金属カーボネート及びアルカリ金属炭酸水素塩、例えば炭酸リチウム、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムである。

【0034】

塩基は、本方法では、硝酸基を基準として、好ましくは100～1000モル%、特に好ましくは100～500モル%、非常に好ましくは150～400モル%、とりわけ180～250モル%の割合で用いられる。

【0035】

パラジウム触媒は、パラジウム金属又はパラジウム(0)又は(II)化合物及び錯配位子、好ましくはホスフィン配位子を含む。その2つの成分は、化合物を、例えば特に好ましくはPd(PPh₃)₄を形成することができ、又は別々に用いることができる。

【0036】

例えば、適当なパラジウム成分は、パラジウム化合物、例えばパラジウムケトネート、パラジウムアセチルアセトネート、ニトリロパラジウムハライド、オレフィンパラジウムハライド、パラジウムハライド、アリルパラジウムハライド及びパラジウムビスカルボキシレート、好ましくはパラジウムケトネート、パラジウムアセチルアセトネート、ビス-η²-オレフィンパラジウムジハライド、パラジウム(II)ハライド、η³-アリルパラジウムハライド二量体及びパラジウムビスカルボキシレート、非常に好ましくはビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) [Pd(dba)₂]、Pd(dba)₂CHCl₃、パラジウムビスアセチルアセトネート、ビス(ベンジニトリル)パラジウムジクロリド、PdCl₂、Na₂PdCl₄、ジクロロビス(ジメチルスルホキシド)パラジウム(II)、ビス(アセトニトリル)パラジウムジクロリド、パラジウム(II)アセテート、パラジウム(II)プロピオネート、パラジウム(II)ブタノエート及び(1c, 5c-シクロオクタジエニル)パラジウムジクロリドである。

プロパン及び1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンである。

【0041】

例えば、他の適当な配位子は、ジケトン、例えばアセチルアセトン及びオクタフルオロアセチルアセトン、及びt-アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン及びトリイソプロピルアミンである。

【0042】

好ましい配位子は、ホスフィン及びジケトン、特に好ましくはホスフィンである。

非常に好ましい配位子は、トリフェニルホスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン及び1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンであり、特にトリフェニルホスフィンである。

【0043】

また、例えばスルホン酸塩及び/又はスルホン酸及び/又はカルボン酸塩及び/又はカルボン酸及び/又はホスホン酸塩及び/又はホスホン酸及び/又はホスホン酸及び/又はホスホニウム基及び/又はペルアルキルアンモニウム基及び/又はヒドロキシル基及び/又は適当な鎖長を有するポリエーテル基を含む水溶性配位子も本方法に適する。

【0044】

水溶性配位子の好ましいクラスは、上記の基によって置換されたホスフィンであり、例えばトリアルキルホスフィン、トリシクロアルキルホスフィン及びトリアリールホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン及びヘテロアリールホスフィン、例えばトリピリジルホスフィン及びトリフリルホスフィンであって、その場合、焼上の3つの置換基は、同じか又は異なっていて、キラル又はアキラルであり、配位子の1つ以上は、複数のホスフィンの燐基を結合することができ、当該結合の部分は1つ以上の金属原子、ホスフィット、亜ホスフィン酸エステル及び亜ホスホン酸エステル、ホスホール、ジベンゾホスホールであることもでき、また燐原子を含むシクロ化合物及びオリゴ化合物及び多環式化合物であることもできる。

。

【0037】

用いられる触媒は、以下で単にパラジウムと呼称している金属形態のパラジウムであることもでき、好ましくはコロイド形態又は粉末形態のパラジウム又は支持体上にあるパラジウム、例えば活性炭上パラジウム、酸化アルミニウム上パラジウム、炭酸バリウム上パラジウム、硫酸バリウム上パラジウム、珪酸アルミニウム上パラジウム、例えばモンモリロナイト、SiO₂上パラジウム及び炭酸カルシウム上パラジウムであることもでき、各場合において0.5～10重量%のパラジウム含量を有する。特に好ましくは、粉末形態のパラジウム、活性炭上パラジウム、炭酸バリウム上及び/又は炭酸カルシウム上パラジウム及び硫酸バリウム上パラジウムであり、各場合において0.5～10重量%のパラジウム含量を有する。とりわけ好ましくは、5～10重量%のパラジウム含量を有する活性炭上パラジウムである。

【0038】

パラジウム触媒は、ハロゲン基を基準として、0.01～10モル%、好ましくは0.05～5モル%、特に好ましくは0.1～3モル%、とりわけ好ましくは0.1～1.5モル%の割合で本発明にしたがう方法で用いられる。

【0039】

例えば、本方法に適する配位子は、ホスフィン、例えばトリアルキルホスフィン、トリシクロアルキルホスフィン及びトリアリールホスフィンであり、その場合、焼上の3つの置換基は、同じか又は異なっていて、キラル又はアキラルであり、配位子の1つ以上は、複数のホスフィンの燐基を結合することができ、当該結合の部分は1つ以上の金属原子であることもできる。

【0040】

本明細書で説明しているプロセスで用いることができるホスフィンの例は、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリス-(4-ジメチルアミノフェニル)-ホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)-エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)-

【0045】

配位子は、芳香族ハロゲン基を基準として、0.1～20モル%、好ましくは0.2～15モル%、特に好ましくは0.5～10モル%、とりわけ好ましくは1～6モル%の割合で本方法で用いられる。所望ならば、2種以上の異なる配位子の混合物を用いることもできる。

【0046】

本方法のSuzuki変法の有利な態様は、参照として本明細書に特に取り入れられる例えばWO 94/10105、EP-A-679 619、WO-A-694 530及びPCT/EP 96/03154における低分子量カップリングにおいて説明されている。

【0047】

Stille重合は以下のようにして行うべきである：すなわち、式(1)及び(11)の構造単位をベースとするモノマー（及び所望ならば対応する活性残基を含む追加のモノマー）を、パラジウム含有触媒の存在下、0℃～200℃の温度において、不活性溶媒中で反応させる。ここでは、用いられるすべてのモノマーが全体として、有機錫官能基、対ハロゲン官能基又は擬ハロゲン官能基の高度に釣り合いのとれた比を有していて、高度の重合が達成されることが保証されなければならない。更に、単官能試薬でエンドキャップすることによって、反応の終わりに、任意の過剰な反応性基を除去することは有利かもしれない。

【0048】

この反応は、例えばJ.K. Stille, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 508で概説されている。

当該プロセスを行うために、好ましくは、芳香族錫化合物及び芳香族ハロゲン化合物を、1種類以上の不活性有機溶媒の中に入れ、1時間～200時間、好ましくは5時間～150時間、特に好ましくは24時間～120時間、0℃～200℃、好ましくは30℃～170℃、特に好ましくは50℃～150℃、とりわけ好ましくは60℃～120℃で撹拌した。長時間にわたって連続して又は回分式でゆっくりと、一つのタイプのモノマー（例えば、ビスタニ

ル誘導体)を計量供給して分子量を調節することも有利かもしれない。粗生成物は、当業者に公知で、各ポリマーにとって適当な方法、例えば反復再沈殿によって、又は透析法によっても精製することができる。

【0049】

例えば、上記プロセスに適用する有機溶媒は、エーテル、例えばジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、ジイソプロピルエーテル及び ϵ -ブチルメチルエーテル、炭化水素、例えばヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、1-ブタノール、2-ブタノール及び ϵ -ブタノール、ケトン、例えばアセトン、エチルメチルケトン及びイソブチルメチルケトン、アミド、例えばジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン、ニトリル、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル及びブチロニトリル、及びそれらの混合物である。

【0050】

好ましい有機溶媒は、エーテル、例えばジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン及びジイソプロピルエーテル、炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、 ϵ -ブタノール及びエチレングリコール、ケトン、例えばエチルメチルケトン、アミド、例えばDMFである。

【0051】

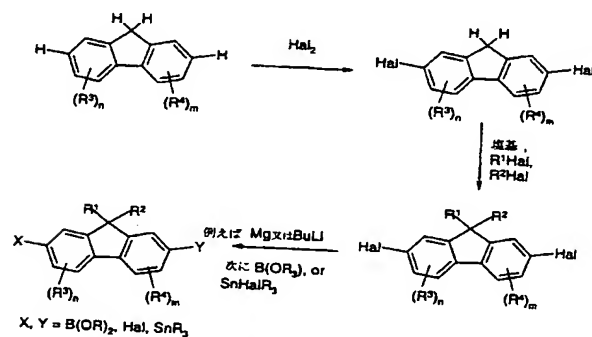
特に好ましい溶媒は、アミドであり、非常に特に好ましくはDMFである。

パラジウム及びホスフィン成分は、Suzuki変法に関する説明と同様に選択するべきである。

【0052】

モノマーの例は、以下のスキーム2に示してある：

【化7】



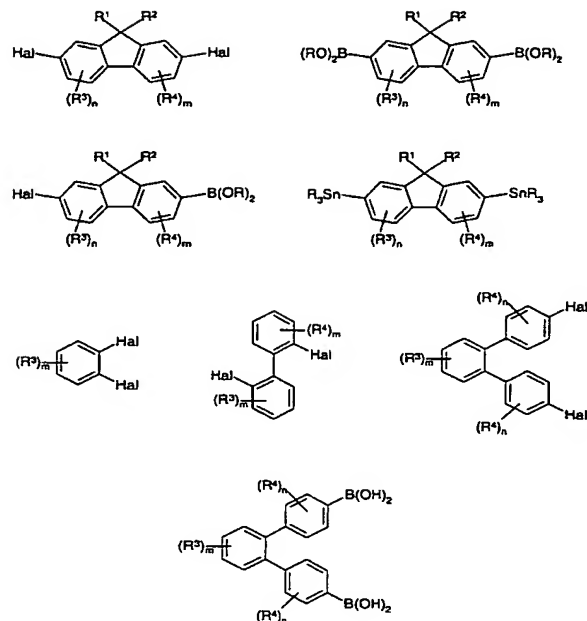
【0055】

得られた化合物(ビスハロフルオレン化合物)はそのままモノマーとして用いることができる。それを更に反応させて(ボレート又はトリアルキル錫ハライドと反応させることによる金属化)、更なるモノマー：すなわち、フルオレンビス硼酸誘導体、フルオレンビススタネートを得ることができ、又は対応する化学量論によって、モノハロフルオレンモノ硼酸誘導体若しくはモノハロフルオレンモノスタネートを得ることができる。これらの後者の反応は、例えばWO 98/27136で説明されている標準的な方法で行うことができる。

B) 9-アルキル-9-アリールフルオレンモノマー：

【0053】

【化6】



A) 9-ジアルキルフルオレンモノマー：

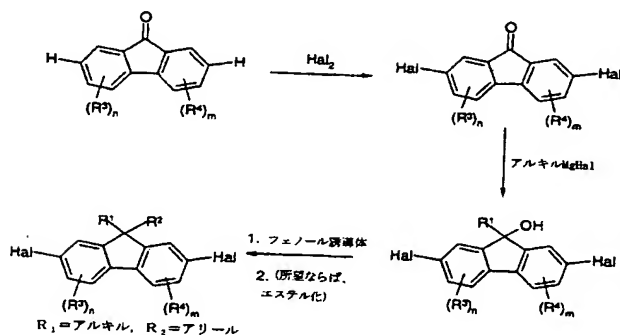
このタイプのモノマーは、例えば以下のスキーム3のように合成することができる：

【0054】

このタイプのモノマーは、例えば以下のスキーム4のようにして合成することができる：

【0056】

【化8】



【0057】

続いて、フェノール誘導体を、酸酐と共に加えることができる。それは、WO 92/07812における説明と同様に可能である。次に、所望ならば、得られた化合物をエステル化することができる。それは、例えばWilliamson法(Organikum, 15th Edition, 1977, p. 253)によって行うことができる。

【0058】

9-ジアルキルフルオレンモノマーに関して上記したように、更に反応させて、対応するフルオレンビス硼酸誘導体、フルオレンビススタネート又はモノ

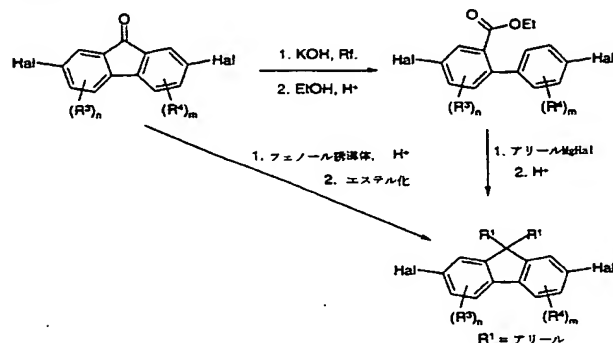
ハロフルオレンモノ硼酸誘導体又はモノハロフルオレンモノスタネートを得ることができる。

C) 9, 9-ジアルキルフルオレンモノマー:

例えば以下のスキーム5に示した2つの経路にしたがってこのタイプのモノマーを合成することができる:

【0059】

【化9】



ビスハロゲン化フルオレン誘導体(スキーム4に関する説明を参照されたい)から出発し、まず最初に塩基で開環し、次にエステル化することによって、中間体として4, 4'-ジハロビフェニル-2-カルボキシレート誘導体を得ることができる。次に、これらの化合物を、アリール・グリニャール試薬と反応させ、続いて酸性環化することによって、所望のフルオレンモノマーへと転化させることができる。別法として、ビスハロゲン化フルオレン誘導体は、WO 92/07812にしたがってフェノール誘導体と直接反応させ、続いてエステル化によって所望のフルオレンモノマーへと転化させることができる。9, 9-ジアルキルフルオレンモノマーに関して上記したように、ここで、更に反応させて、対応するフルオレンビス硼酸誘導体、フルオレンビススタネート又はモノハロフル

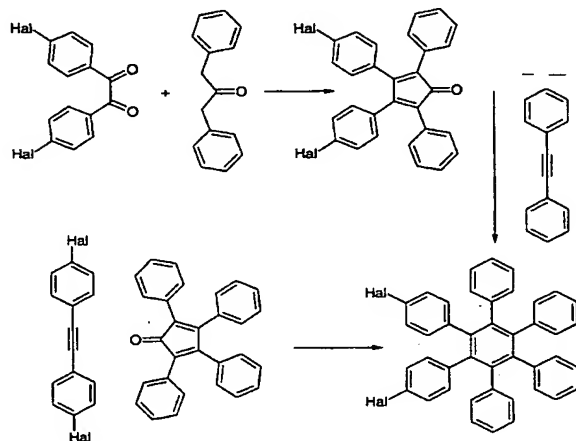
に反応させて、対応するピロカテコールビス硼酸誘導体、ピロカテコールビススタネート又はモノハロピロカテコールモノ硼酸誘導体又はモノハロピロカテコールモノスタネートを得ることができる。

(b) 4, 4'-o-ターフェニル構造単位を与えるモノマーの合成:

これらの化合物を容易に得るための明らかな方法は、1, 2-不斉ヘキサフェニルベンゼン誘導体を単純に生成させることである。その合成経路を以下のスキーム7に示す:

【0063】

【化11】



市販のテトラシクロンと、対応する4, 4'-ジハロトランとから出発する付加環化(同時にCOが脱離する)が可能であり、又は、まず最初に、市販の前駆物質(4, 4'-ジハロベンジル又はジフェニルアセトン)から出発して対応するジハロテトラシクロンを調製し、次にそれを市販のトランを用いて環化する逆の経路が可能である。

ルオレンモノ硼酸誘導体又はモノハロフルオレンモノスタネートを得ることができる。

D) 式(11)で表される構造単位をベースとするモノマー:

既に説明したように、多数の構造単位によって、対応するモノマーに対する要求条件が満たされる。例として、化合物のこれらのクラスのいくつかの合成をここで考察する。しかしながら、これらの化合物(又はそれらの単純な誘導体)の多くは有機合成の文献において既に詳細に説明されているので、当業者にとって、このタイプの更なる化合物の合成は通常の仕事である。

(a) 1, 2-フェニル構造単位を与えるモノマーの合成:

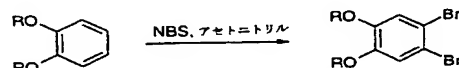
市販されているo-ジプロモベンゼンも、ポリマー中における溶解度の問題を予測して割合をあまり高く設定しない限りは、モノマーとして用いることができる。それらの単純な誘導体は、同様な市販のもの(少なくとも精製化学製品)か又は容易に調製される。

【0060】

良好な溶解度という点で適するのは、主に、比較的長いアルキル鎖又はアルコキシ鎖を含む誘導体である。以下のスキーム6では、このタイプの化合物のクラスの合成を例として示してある。

【0061】

【化10】



ピロカテコールジエーテルは、任意の望ましい置換基で単純にエステル化することによって調製することができる。アセトニトリル中N-プロモスクシニミドを用いてピロカテコールジエーテルを(対応する化学量論で)臭素化すると、対応する4, 5-ジプロモピロカテコールジエーテルは非常に容易に得られる。

【0062】

9, 9-ジアルキルフルオレンモノマーに関して上記したように、ここで、更

【0064】

9, 9-ジアルキルフルオレンモノマーに関して上記したように、ここで更に反応させて、対応するビス硼酸誘導体、ビススタネート又はモノハロモノ硼酸誘導体又はモノハロモノスタネートを得ることができる。

【0065】

以上、上記重合法によって本発明にしたがうポリマーへと好ましく転化されるモノマーを容易に入手できることを示した。

このようにして得られたポリマーは、有機半導体として、特に電界発光材料として極めて特に好適である。

【0066】

本発明の目的のために、「電界発光材料」という用語は、電界発光デバイスにおいて活性層として用いることができる材料を意味している。「活性層」とは、当該層が、電界を印可したときに発光でき(発光層)、及び/又は当該層が、正及び/又は負の電荷の注入及び/又は輸送を向上させることを意味している(電荷注入層又は電荷輸送層)。

【0067】

而して、本発明は、電界発光材料として及び有機半導体として本発明にしたがうポリマーを使用することにも関する。

電界発光材料として用いるために、本発明にしたがうポリマーは、一般的に、当業者には極普通の公知の方法によって、例えば浸漬又はスピンコーティングによって、フィルム形態で基板に対して施用される。

【0068】

而して、本発明は、1つ以上の活性層を有し、且つそれらの活性層の少なくとも1つが本発明にしたがう1種類以上のポリマーを含む電界発光デバイスにも関する。当該活性層は、例えば発光層及び/又は輸送層及び/又は電荷注入層であることができる。

【0069】

そのような電界発光デバイスの一般的な構成(construction)は、例えばUS-A-4, 539, 507及びUS-A-5, 151, 629に記載されている

。ポリマーを含む電界発光デバイスは、例えばWO 90/13148及びEP-A-0 443 861に記載されている。

【0070】

それらは、通常は、陰極と陽極との間に電界発光層を含み、前記電極の少なくとも1つは透明である。更に、1つ以上の電子注入層及び／又は電子輸送層を、電界発光層と陰極との間に設けることができ、及び／又は1つ以上の正孔注入層及び／又は正孔輸送層を、電界発光層と陽極との間に設けることができる。陰極は、好ましくは金属又は金属合金、例えばCa、Sr、Ba、Mg、Al、In又はMg/Agであることができる。陽極は、金属、例えばAuであることができ、又は例えばガラス又は透明ポリマーから成る透明基板上で金属のように挙動する別の物質、例えばITO（酸化インジウム／酸化錫）のような酸化物であることができる。

【0071】

動作時に、陰極は、陽極と比較して負の電位に設定される。電子は、陰極によって、電子注入層／電子輸送層の中に、又は直接に発光層の中に注入される。同時に、正孔は、陽極によって、正孔注入層／正孔輸送層の中に、又は直接に発光層の中に注入される。

【0072】

注入された電荷キャリアーは、印加電圧の影響下で、活性層を通して互いの方向へと移動する。その結果として、電荷輸送層と発光層との間の界面において、又は発光層内において、電子／正孔ペアが生成する；これらのペアは再結合し、光を放射する。発光の色は、発光層として用いられる材料によって変化させることができる。

【0073】

例えば、電界発光デバイスは、自発光式ディスプレイ素子、例えばコントロールランプ（control lamp）、アルファベット数字表示、モノクロミックあるいはマルチクロミックマトリックス表示、標識、電子光学式記憶媒体として及び光電子カップラーにおいて用いられる。

【0074】

【0078】

並行して、THF（200mL）中ホウ酸トリメチル（28.6g、0.27モル）をまず最初に入れ、-75℃まで冷却した。その温度において、室温まで冷却したグリニャール溶液を、温度が-70℃を超えないような速度で滴下してゆっくりと加えた。続いて、その混合物を一晩攪拌しながら室温までゆっくりと温めた。

【0079】

その反応溶液に氷水300mL及び濃硫酸10mLを加え、有機相を分取した。その有機相を水で1度洗浄した。組合せた有機相を酢酸エチル150mLで抽出した。組合せた有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、その混合物を回転蒸発器中で蒸発させた。得られた粗生成物をヘキサン／酢酸エチル/HCl（水性）（200mL/30mL/5mL）と一緒に攪拌した。乾燥させるとビス硼酸45.8g（77%）が得られた。

【0080】

得られたビス硼酸は粗ビス硼酸（様々な量の種々の無水物を含む）であった。それを、それぞれトルエン300mLで3度攪拌することによって更に精製した。

【0081】

¹H NMR（DMSO-d₆）：（ジアステレオメリズムによって大きく広がった又は二重になったNMRシグナル） δ =7.87（m, 2H, H-1）、7.75～7.68（m, 4H, H-3, H-4）、1.92（m, 4H, C-CH₂-）、0.85～0.42（m（br）、22H, H-アルキル）、0.40～0.25（m（br）、8H, H-アルキル）。

【0082】

実施例M3：ビスグリコール9、9-ビス（2-エチルヘキシル）フルオレン-2、7-ビスボロネート

マグネシウム（6.32g、0.26モル）をTHF10mL中にまず最初に入れ、次に少量の沃素を加え、更に2、7-ジブロモ-9、9-ビス（2-エチルヘキシル）フルオレンを数滴加えた。反応の開始は、相当な発熱から分かった

本出願では、例えば、発明の技術的背景を説明するために様々なドキュメントを記載している。すべてのそれらのドキュメントは参照として本明細書に特に取り入れられる。

【0075】

以下、実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、当該実施例は本発明を限定することを意図していない。

モノマーの合成：

タイプ（I）のモノマーの調製：

実施例M1：2、7-ジブロモ-9、9-ビス（2-エチルヘキシル）フルオレンの調製

WO 97/05184の実施例1と同様に調製を行った。短経路蒸発器中における二回蒸留によって、高粘性薄黄色油状物として生成物（収率84%）を単離した（10⁻³ミリバール；第一蒸留（過剰の臭化エチルヘキシル及び残留DM SOを除去するため）100℃；第二蒸留：155℃）。

【0076】

¹H NMR（CDCl₃）：[ppm] δ =7.54～7.43（m, 6H, H-アリアル）；1.93（Fs.、を有するd, 4H, J=4.0Hz）；1.0～0.65（m, 22H, H-アルキル）；0.58～0.45（m, 8H, H-アルキル）。

【0077】

実施例M2：9、9-ビス（2-エチルヘキシル）フルオレン-2、7-ビス硼酸の調製

マグネシウム（7.58g、312ミリモル）を最初に入れ、次に少量の沃素を加えた；2、7-ジブロモ-9、9-ビス（2-エチルヘキシル）フルオレン（68.56g、125ミリモル）を、滴下漏斗において乾燥THF300mL中に溶かした。その溶液30mLをマグネシウムに加えた。反応の開始は、相当な発熱から分かった。続いて、並行してビスプロミドの残りをTHF中に滴下して加えた（90分、約60℃）。その添加が完了した後、その混合物を約5時間還流した。

。続いて、並行してビスプロミドの残り（全部で68.56g、0.125モル）及びTHF300mLを滴下して加えた。その添加が完了した後、その混合物を約5時間還流した。マグネシウムの変化は少量であることはなお明らかであった。並行して、THF（200mL）中ホウ酸トリメチル（28.6g、0.27モル）をまず最初に入れ、-70℃まで冷却した。その温度において、グリニャール溶液を滴下してゆっくりと加えた。続いて、その混合物を一晩攪拌しながら室温までゆっくりと温めた。

【0083】

その反応溶液に氷水300mL及び濃硫酸10mLを加え、有機相を分取した。その有機相を水（中性）で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥させた後、その混合物を回転蒸発器中で蒸発させた。得られた粗生成物をヘキサン（500mL）と一緒に攪拌した。その結果、粗ビス硼酸（様々な量の種々の無水物を含む）が得られた。

【0084】

それを、水分離器においてエチレングリコール及び硫酸と一緒にトルエン中で還流することによって（12時間）、直接エステル化した。

2つの工程による収率：70～85%。純度（NMR）>98.5%

¹H NMR（CDCl₃）：（ジアステレオメリズムによって大きく広がった又は二重になったNMRシグナル） δ =7.86（m, 2H, H-1）、7.79（m, 2H, H-3）、7.73（d, 2H, H-4, J=8Hz）、4.38（s（br）、8H, O-CH₂）、2.02（m, 4H, C-CH₂-）、0.75（m（br）、22H, H-アルキル）、0.47（m（br）、8H, H-アルキル）。

【0085】

タイプ（II）のモノマーの調製：

実施例M4：4、5-ジブロモビロカテコールビスイソブチルエーテルの調製

WO 98/27136の実施例B5（b）と同様に調製を行った。2倍だけ過剰の臭素を用いた。Vigreuxカラムを用いて真空蒸留することにより固体（7

6%)として生成物が得られた。

【0086】

¹H NMR (CDCl₃) : 7.05 (p s-s, 2H, H-アリアル), 3.70 (d, 4H, O-CH₂, J=7.5 Hz), 2.13 (複九重項, 2H, -CH-, J=7.5 Hz), 1.03 (t, 12H, CH₃, J=7.5 Hz)。

【0087】

実施例M5 : 1, 2-ビス(4-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼンの調製

(1) 3, 4-ビス(4-ブロモフェニル)-2, 5-ジフェニルシクロペンタジエノン :

4, 4'-ジブロモベンジル46g (112ミリモル)及び1, 3-ジフェニルアセトン23.7g (112ミリモル)を、トルエン300mL中で沸点まで加熱した。最後にトリエチレングリコール250mLを加えると、120℃で明確な溶液が得られた。エタノールベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物溶液(40%)11.3mLを加え、加熱を止めた。高度に発熱性の反応が、極めて迅速に進行した。反応パッチは黒色になった。10分後、反応は停止した。回転蒸発器でトルエンを除去し、残留した固体を室温で吸引濾過して取り出し、メタノールで何度も洗浄した。減圧下で乾燥させると、茶紫色(brown-violet)の結晶57g(94%)が得られた。融点: 245℃。

【0088】

(2) 1, 2-ビス(4-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン :

3, 4-ビス(4-ブロモフェニル)-2, 5-ジフェニルシクロペンタジエノン81g (150ミリモル)及びトラン32g (180ミリモル)を溶融ベンゾフェノン300g中に溶かし、320℃まで注意深く加熱した(この加熱中、COの激しい放出が260℃から起こった)。そのパッチを約2時間穏やかに還流してから、冷却し、最後にジフェニルエーテル100gを80℃で添加した。冷却後、生成した結晶(ベンゾフェノン及び少量のトランを有する生成物)を吸

40mLを用いて沈殿させ、洗浄し、減圧下で乾燥させた(8.13g)。その生成物をTHF405mL/メタノール400mLから再び再沈殿させ、吸引濾過して取り出し、一定の量になるまで乾燥させると、薄黄色の固体としてポリマーP1が6.94g(43%)得られた。

【0092】

¹H NMR (CDCl₃) : [ppm] δ=7.9~7.3 (m, 6H, H-フルオレン); 7.2~6.8 (m, 28H:10, H-フェニル); 2.2~1.9 (m, 4H, C(9)-CH₂-フルオレン); 1.1~0.4 (m, 30H, H-アルキル-フルオレン)。ヘキサフェニルベンゼン単位の割合は、7.9~7.3ppm(フルオレン)及び7.2~6.8ppm(ヘキサフェニルベンゼン)におけるシグナルを積分する(用いたジプロミドの割合に相当)ことによって、10モル%と決定された。

【0093】

GPC: THF + 0.25%酢酸; カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000 (PPS), 35℃, UV検出254nm: Mw=118000g/モル, Mn=61000g/モル。

UV-VIS (フィルム): λ_{max}=376nm

PL (フィルム): λ_{max}=420nm, 445nm

実施例P2 :

Suzuki反応による2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビス硼酸及び1, 2-ビス(4-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン5モル%の共重合(ポリマーP2)

実施例P1と同様に、2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン8.78g (16ミリモル)、1, 2-ビス(4'-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン1.38g (2ミリモル)、炭酸カリウム11.61g (84ミリモル)及びPd(PPh₃)₄を200mg (0.17ミリモル)を、9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビス硼酸10.05g (21ミリモル)(総量)と反応させた。黄色の固体と

引濾過して取り出し、少量のトルエンですすぎ、最後にトルエンから再び再結晶させた。減圧下、60℃で乾燥させると、清浄な生成物が83g(80%)得られた。

【0089】

¹H NMR (CDCl₃) : 7.02, 6.68 (AA' BB', 4+4H, Br-フェニル-H), 6.83 (m (br), 20H, フェニル-H)。

ポリマーの合成 :

実施例P1 :

Suzuki反応による2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビス硼酸及び1, 2-ビス(4-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン10モル%の共重合(ポリマーP1)

2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン8.78g (16ミリモル)、1, 2-ビス(4'-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン2.77g (4ミリモル)及び炭酸カリウム11.61g (84ミリモル)を、トルエン25mL及び水25mL中に溶かし、N₂を混和させた。保護ガス下で、9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビス硼酸を7g (14.6ミリモル)及びPd(PPh₃)₄を200mg (0.17ミリモル)加えた。その黄褐色で濁った懸濁液を、N₂ブランケット下、87℃の内部温度で、激しく攪拌した。その後の3日間それぞれの日において、ジ硼酸1g (2.1ミリモル)を加えた。3日後、非常に粘性の混合物にトルエン25mLを更に加えた。合計して4日後に、その混合物を精製した。

【0090】

その反応溶液をトルエン150mLと共に蒸留し、その溶液を、2%水性NaCN200mLと一緒に3時間攪拌した。この操作の間、混合物は殆ど完全に無色になった。そのパッチを保護ガスの存在下で分液漏斗に移した。有機相を水で洗浄し、エタノール500mLを添加することによって沈殿させた。

【0091】

そのポリマーを、40℃で1時間THF635mL中に溶かし、メタノール6

してポリマーP2が12.2g (28.3ミリモル, 78%)得られた。¹H NMRは実施例P1から得られた生成物に一致している; ヘキサフェニルベンゼン単位の割合は、7.9~7.3ppm(フルオレン)及び7.2~6.8ppm(ヘキサフェニルベンゼン)におけるシグナルを積分する(用いたジプロミドの割合に相当)ことによって、5モル%と決定された。

GPC: THF + 0.25%酢酸; カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000 (PPS), 35℃, UV検出254nm: Mw=125000g/モル, Mn=71000g/モル。

【0094】

実施例P3 :

Suzuki反応による2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビス硼酸及び1, 2-ビス(4-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン20モル%の共重合(ポリマーP3)

実施例P1と同様に、2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン6.58g (12ミリモル)、1, 2-ビス(4'-ブロモフェニル)-3, 4, 5, 6-テトラフェニルベンゼン5.4g (8ミリモル)、炭酸カリウム11.61g (84ミリモル)及びPd(PPh₃)₄を200mg (0.17ミリモル)を、9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ビス硼酸10.05g (21ミリモル)(総量)と反応させた。黄色の固体としてポリマーP3が11.3g (27.1ミリモル, 67%)得られた。¹H NMRは実施例P1から得られた生成物に一致している; ヘキサフェニルベンゼン単位の割合は、7.9~7.3ppm(フルオレン)及び7.2~6.8ppm(ヘキサフェニルベンゼン)におけるシグナルを積分する(用いたジプロミドの割合に相当)ことによって、20モル%と決定された。

GPC: THF + 0.25%酢酸; カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000 (PPS), 35℃, UV検出254nm: Mw=111000g/モル, Mn=65000g/モル。

【0095】

実施例P4:

Suzuki反応による2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸及びシブロモビロカテコールビスイソブチルエーテル10モル%の共重合(ポリマーP4)

2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン8.78g(16ミリモル)、シブロモビロカテコールビスイソブチルエーテル1.52g(4ミリモル)及び炭酸カリウム11.61g(84ミリモル)を、トルエン40mL、水25mL及びエタノール0.5mL中に溶かし、N₂を混和させた。保護ガス下で、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸を9.09g(19ミリモル)及びPd(PPh₃)₄を350mg(0.30ミリモル)を加えた。その黄褐色で濁った懸濁液を、N₂ブランケット下、87℃の内部温度で、激しく撹拌した。その後の2日間それぞれの日において、ジ硼酸240mg(0.5ミリモル)を加えた。更に2日後、非常に粘性の混合物にジ硼酸0.85gを更に加えた。更に1日間加熱した後、その混合物を実施例P1で説明したように精製した。

収量:4.50g(12.1ミリモル,30%)

¹H NMR(CDCl₃):[ppm] δ=7.9~7.3(m,6H,H-フルオレン);7.1~6.8(m,2H/10,H-ビロカテコール);3.9~3.8(m,4H/10,OCH₂-ビロカテコール);2.2~1.9(m,4H,C(9)-CH₂-フルオレン);1.1~0.4(m,30H,H-アルキル-フルオレン/H-アルキルイソブチル)。4,5-ジイソブトキシ-1,2-フェニレン単位の割合は、7.9~7.3ppm(フルオレン)及び3.9~3.8ppm(ジイソブトキシ-1,2-フェニレン単位)におけるシグナルを積分する(用いた出発原料の割合に相当)ことによって、10モル%と決定された。

【0096】

GPC:THF+0.25%酢酸;カラムセットSDV500,SDV1000,SDV10000(PPS),35℃、UV検出254nm:Mw=96

及び1,2-ビス(4-ブロモフェニル)-3,4,5,6-テトラフェニルベンゼン5モル%の共重合(ポリマーP6)

実施例P1と同様に、2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン9.872g(18ミリモル)、1,2-ビス(4'-ブロモフェニル)-3,4,5,6-テトラフェニルベンゼン1.385g(2ミリモル)、炭酸カリウム11.61g(84ミリモル)及びPd(PPh₃)₄200mg(0.17ミリモル)を、ビスグリコール9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビスボロネート10.607g(20ミリモル)(総量)と反応させた。薄黄色の固体としてポリマーP6が12.1g(30.6ミリモル、76%)得られた。

【0100】

¹H NMRは実施例P1から得られた生成物に一致している;ヘキサフェニルベンゼン単位の割合は、7.9~7.3ppm(フルオレン)及び7.2~6.8ppm(ヘキサフェニルベンゼン)におけるシグナルを積分する(用いたジブロミドの割合に相当)ことによって、5モル%と決定された。

【0101】

GPC:THF+0.25%酢酸;カラムセットSDV500,SDV1000,SDV10000(PPS),35℃、UV検出254nm:Mw=65000g/モル,Mn=41000g/モル。

【0102】

比較実施例:

例C1:

2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレンと9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸とのSuzuki重合(ポリマーC1)、ポリ-2,7-[9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン]の調製。

【0103】

実施例P1と同様に、2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレンを10.97g(20ミリモル)、炭酸カリウムを11.61g(

000g/モル,Mn=63000g/モル。

UV-VIS(フィルム):λ_{max}=374nm

PL(フィルム):λ_{max}=418nm,444nm

実施例P5:

Suzuki反応による2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸及び1,2-ビス(4-ブロモフェニル)-3,4,5,6-テトラフェニルベンゼン35モル%の共重合(ポリマーP5)

実施例P1と同様に、2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン3.2907g(6ミリモル)、1,2-ビス(4'-ブロモフェニル)-3,4,5,6-テトラフェニルベンゼン9.695g(14ミリモル)、炭酸カリウム11.61g(84ミリモル)及びPd(PPh₃)₄を200mg(0.17ミリモル)を、ビスグリコール9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビスボロネート10.607g(20ミリモル)(総量)と反応させた。薄黄色の固体としてポリマーP5が10.3g(23.5ミリモル,59%)得られた。

【0097】

¹H NMRは実施例P1から得られた生成物に一致している;ヘキサフェニルベンゼン単位の割合は、7.9~7.3ppm(フルオレン)及び7.2~6.8ppm(ヘキサフェニルベンゼン)におけるシグナルを積分する(用いたジブロミドの割合に相当)ことによって、35モル%と決定された。

【0098】

GPC:THF+0.25%酢酸;カラムセットSDV500,SDV1000,SDV10000(PPS),35℃、UV検出254nm:Mw=56000g/モル,Mn=32000g/モル。

【0099】

実施例P6:

Suzuki反応による2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸84ミリモル)及びPd(PPh₃)₄350mg(0.30ミリモル)を、9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビス硼酸10.4g(21ミリモル)(総量)と反応させた。4日間反応させた後、薄いベージュ色の固体としてポリマーC1が4.72g(12.1ミリモル,30%)得られた。

【0104】

¹H NMR(CDCl₃):[ppm] δ=7.9~7.3(m,6H,H-芳香族);2.15(br.s,4H,C(9)-CH₂);1.1~0.4(m,30H,H-アルキル)。

【0105】

GPC:THF+0.25%酢酸;カラムセットSDV500,SDV1000,SDV10000(PPS),35℃、UV検出254nm:Mw=80000g/モル,Mn=48000g/モル。

UV-VIS(フィルム):λ_{max}=376nm

PL(フィルム):λ_{max}=447nm

例C2:

2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレンとビスグリコール9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビスボレートとのSuzuki重合(ポリマーC2)、ポリ-2,7-[9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン]の調製。

【0106】

2,7-ジブロモ-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン8.227g(15.00ミリモル)、ジエチレングリコール9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビスボロネート7.956g(15.00ミリモル)、炭酸カリウム8.71g(63ミリモル)、トルエン25mL及び水15mLを、当該混合物中にN₂を通すことによって30分間脱気した。続いて、保護ガスの存在下でPd(PPh₃)₄を230mg(0.2ミリモル)を加えた。その懸濁液をN₂ブランケットの存在下、87℃の内部温度で(穏やかな還流)激しく撹拌した。2日後、トルエンを更に20mL加え、更に2日後、ジエチレングリコール9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビスボロ

ネットを更に0.20g加えた。更に6時間後、4-ブロモフルオロベンゼン（ λ_{\max} 約460nm）を（ λ_{\max} 約460nm）する。
 エンドキャッピング）0.5mLを加え、その混合物を更に3時間還流した。

【0107】

実施例P1で説明したようにして精製を行い、薄いベージュ色の固体としてポリマーC2が3.85g（9.9ミリモル、33%）得られた。

$^1\text{H NMR}$ （ CDCl_3 ）：[ppm] δ =7.9～7.3（m, 6H, H-芳香族）；2.15（br. s, 4H, C（9）-CH₂）；1.1～0.4（m, 30H, H-アルキル）。

【0108】

GPC：THF + 0.25%酢酸；カラムセットSDV500, SDV1000, SDV10000（PPS）、35℃、UV検出254nm； M_w =7000g/モル、 M_n =3400g/モル。

UV-VIS（フィルム）： λ_{\max} =376nm

PL（フィルム）： λ_{\max} =420nm, 444nm

電界発光用途のためのポリマーの使用：

ポリマーP1～P6及びC1とC2はすべて有機溶媒中に例えばトルエン及びTHF中に容易に溶解する。例えばスピンコーティングによってそれらの溶液から薄膜を生成することができる。それらのフィルムはUV励起（366nm）時に青みを帯びた発光を示す。

【0109】

このようにして製造されたフィルムを長時間（例えば2時間）減圧下、150℃超の温度で加熱すると、PL帯における明瞭なシフトが、ポリマーC1及びC2で観察され；次に、ポリマーはUV励起時に緑色を帯びた光を放出する。更に、その発光は不均一となり、すなわち大理石模様が生じる。

【0110】

対照的に、ポリマーP1～P4の発光色は殆ど変化しないままである（20nm未満だけのシフト）。

同様の挙動はELデバイスにおいても観察される：C1及びC2は始めから緑色発光を示し（ λ_{\max} 約520nm）、ポリマーP1～P4は青色ELを有

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA

(72)発明者 ベッカー, ハインリヒ

ドイツ連邦共和国デー61479 グラース
ヒュッテン, ツーム・タルブリック 30

(72)発明者 クロイダー, ヴィリ

ドイツ連邦共和国デー55126 マインツ,
セルトリウスリング 13

Fターム(参考) 3K007 AA01 AB04 EB00

4J032 CA03 CA12 CA43 CB04 CC01

CD02 CG01

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/05422A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G61/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 313 127 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY) 19 November 1997 (1997-11-19) example 24 claim 1	1-10
X	WO 97 05184 A (DOW CHEMICAL CO) 13 February 1997 (1997-02-13) cited in the application Page 14, Equation 4. 5 --	1-4
	--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 1999

Date of mailing of the international search report

26/11/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

PaaIman, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/06422

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KREYENSCHMIDT M ET AL: "THERMALLY STABLE BLUE-LIGHT-EMITTING COPOLYMERS OF POLY(ALKYLFLUORENE)" MACROMOLECULES,US,AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, vol. 31, no. 4, page 1099-1103 XP000732910 ISSN: 0024-9297 Page1100, Table 1, exp. 5, 6, 7	1,2,4,7, 9
A	US 5 777 070 A (INBASEKARAN MICHAEL ET AL) 7 July 1998 (1998-07-07) examples 2,3 -----	1-10

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on parent family members

International Application No.

Pl./EP 99/06422

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2313127 A	19-11-1997	JP 10036487 A	10-02-1998
		US 5807974 A	15-09-1998
WO 9705184 A	13-02-1997	US 5708130 A	13-01-1998
		CN 1192223 A	02-09-1998
		EP 0842208 A	20-05-1998
		JP 11510535 T	14-09-1999
		US 5962631 A	05-10-1999
US 5777070 A	07-07-1998	WO 9920675 A	29-04-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.